

12.06.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 01 AUG 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 6 月 1 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 1 7 3 0 4 0
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 1 7 3 0 4 0]

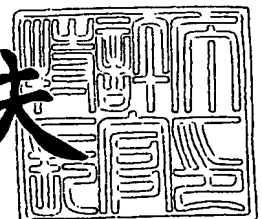
出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 7 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



Best Available Copy

出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 5 6 6 5 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 183654
【提出日】 平成14年 6月13日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F120/24
C09K 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 山口 史彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 石川 雅彦

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号梅田センター
ビル

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062144

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 葆

【選任した代理人】

【識別番号】 100086405

【弁理士】

【氏名又は名称】 河宮 治

【選任した代理人】

【識別番号】 100083356

【弁理士】

【氏名又は名称】 柴田 康夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013262

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9717866

【プルーフの要否】 要

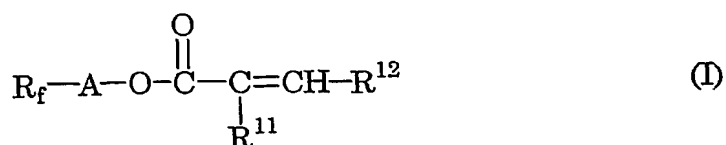
【書類名】 明細書

【発明の名称】 共重合体、紙用処理剤および加工紙

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 50～92重量%の一般式：

【化1】



[式中、 R_f は、1～21個の炭素原子、好ましくは4～16個の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のフルオロアルキル基を表し、

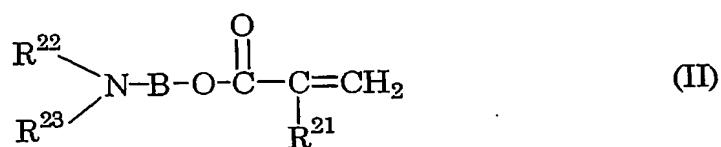
Aは、A基の隣の酸素原子と結合する炭素原子を有しており、必要に応じて少なくとも1つの酸素、硫黄および／または窒素原子を含むことができる二価の有機基を表し、

R^{11} および R^{12} のうち一つは水素原子、他方は水素原子または1～4個の炭素原子を含むアルキル基を表す。]

で示される少なくとも1種の含フッ素モノマーと、

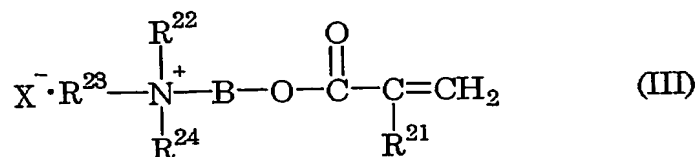
(b) 1～25重量%の一般式：

【化2】



および／または

【化3】



[式中、Bは、1～4個の炭素原子を含む直鎖または分岐アルキレン基を表し、

R^{21} は、水素原子または1～4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、

R^{22} 、 R^{23} および R^{24} は、同じかまたは異なっており、水素原子、1～1

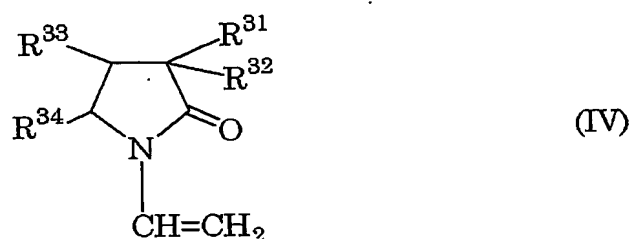
8 個の炭素原子を含む直鎖または分岐アルキル基、またはヒドロキシエチル基またはベンジル基であるか、または R²² および R²³ とそれらの結合している窒素原子を合わせてモルホリノ、ピペリジノまたは 1-ピロリジニル基を形成するものを表し、

X⁻ はアニオン基を表す。]

で示される少なくとも 1 種の含窒素モノマーと、

(c) 1～25 重量%の一般式：

【化 4】



[式中、R³¹、R³²、R³³ および R³⁴ は、同じかまたは異なり、水素原子、または 1～4 個の炭素原子を有するアルキル基を表わす。]

で示されるピロリドンモノマーと、

(d) 1～5 重量%のアニオン性官能基を有するモノマー

を含んでなる含フッ素共重合体。

【請求項 2】 さらに、(e) 0～10 重量%の、モノマー (a)、(b)、(c) および (d) 以外のモノマーをも含有する請求項 1 に記載の共重合体。

【請求項 3】 含フッ素モノマー (a) が、一般式 (I) において R_f が、4～16 個の炭素原子を含むパーフルオロアルキル基を表す少なくとも 1 種の含フッ素モノマーである請求項 1 に記載の共重合体。

【請求項 4】 含窒素モノマー (b) が、ジメチルアミノエチルメタクリレートまたは N-tert-ブチルアミノエチルメタクリレートである請求項 1 に記載の共重合体。

【請求項 5】 ピロリドンモノマー (c) が N-ビニルピロリドンである請求項 1 に記載の共重合体。

【請求項 6】 アニオン官能基含有モノマー (d) がアクリル酸またはメタクリル酸である請求項 1 に記載の共重合体。

【請求項 7】 固形基材、特に紙および厚紙の疎油性および疎水性処理において、請求項 1～6 のいずれかに記載の共重合体を使用する方法。

【請求項 8】 請求項 1～6 のいずれかに記載の共重合体を含んでなる紙用処理剤。

【請求項 9】 紙用処理剤が紙の表面に適用されるものであり、紙用処理剤を、紙の重量に対するフッ素原子の割合が 0.05～0.2 重量%になるような量で使用する請求項 8 記載の紙用処理剤。

【請求項 10】 紙用処理剤が紙の内部を含む紙全体に適用されるものであり、紙用処理剤を、パルプ重量に対するフッ素原子の割合が 0.2～0.4 重量%になるような量で使用する請求項 8 記載の紙用処理剤。

【請求項 11】 請求項 8～10 のいずれかに記載の紙用処理剤で処理された加工紙。

【請求項 12】 モノマー (a)、(b)、(c) および (d) の共重合を水溶性有機溶媒または水溶性有機溶媒混合物の溶液中で行い、次いで必要に応じて無機または有機酸水溶液により希釈することを特徴とする、請求項 1 に記載の共重合体の製造方法。

【請求項 13】 含窒素モノマーをあらかじめ酸で中和した後、モノマーを重合することを特徴とする、請求項 1 に記載の共重合体の製造方法。

【請求項 14】 重合後に過酸化水素水溶液による処理を行う請求項 12 または 13 に記載の方法。

【請求項 15】 過酸化水素の量がモノマーの全重量に対して 0.1～10 %、好ましくは 0.3～3 %である請求項 12～14 のいずれかに記載の方法。

【請求項 16】 共重合を行うための溶媒が N-メチル-2-ピロリドンである請求項 12～15 のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】 有機酸水溶液における酸が酢酸である請求項 12～16 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規共重合体、該共重合体を含んでなる紙用処理剤、および該紙用処理剤で処理された紙に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、紙用の耐水耐油加工剤としては、

- (1) ポリフルオロアルキル基（以下、 R_f 基と記す。）を有するリン酸エステル化合物を必須成分とする加工剤（特開昭64-6196号公報、特開平3-123786号公報）、
 - (2) R_f 基を有するアクリレートと塩化ビニリデンの共重合体（特開昭55-69677号公報、特開昭51-133511号公報、特公昭53-22547号公報）を必須成分とする加工剤、
 - (3) R_f 基を有するアクリレートとジメチルアミノアルキルメタクリレートと酢酸ビニルの共重合体（特開平7-206942号公報）を必須成分とする加工剤
- が提案されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

加工剤の R_f 基を有するリン酸エステル化合物（1）は、水溶性化合物であるため、紙に対して撥水性を付与できないという問題があった。さらに、サイズ剤が共存する場合には撥油性が著しく低下するという問題があった。

【0004】

紙の一般的な耐油加工に、原紙に加工剤を含浸またはコーティングする外添加工法がある。外添加工法においては、サイズプレスや各種のコーターが用いられ、乾燥は80～100℃で数秒～数十秒の短時間で行われる。この外添加工法に加工剤を用いる場合には、低温、短時間の乾燥で、高い耐水耐油性を付与する加工剤を選択する必要がある。

【0005】

加工剤（2）は水で希釈して紙に外添する場合に、高速での浸漬、絞り、循環等を行うと、加工剤の安定性が乏しくなり、加工剤中にスカムが発生する、ロー

ル汚れが発生する、紙への吸着不足が発生する等の欠点があり、十分な性能を紙に付与できないという問題があった。

加工剤(3)は、紙力剤やサイズ剤などのカチオン性の薬剤を併用したときに十分な性能を紙に付与できないという問題があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】

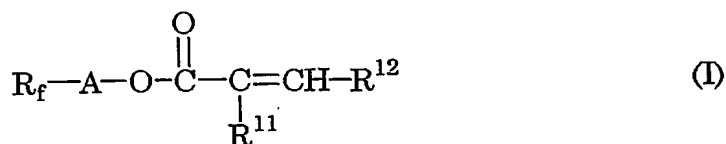
本発明者らは、特定の重合単位を含む共重合体を必須成分とする紙用処理剤で紙を処理することにより、カチオン性の薬剤(例えば、紙力増強剤)を併用しても十分な性能を紙に付与できること、および該紙用処理剤は、粘度が低く取り扱い性に優れていることを見いだした。

【0007】

すなわち本発明の主題は、

(a) 50～92重量%の一般式：

【化5】



[式中、 R_f は、1～21個の炭素原子、好ましくは4～16個の炭素原子を含む直鎖または分岐鎖のフルオロアルキル基を表し、

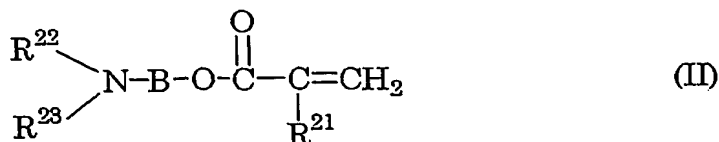
Aは、A基の隣の酸素原子と結合する炭素原子を有しており、必要に応じて少なくとも1つの酸素、硫黄および／または窒素原子を含むことができる二価の有機基を表し、

R^{11} および R^{12} のうち一つは水素原子、他方は水素原子または1～4個の炭素原子を含むアルキル基を表す。]

で示される少なくとも1種の含フッ素モノマーと、

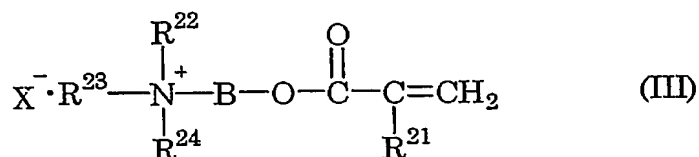
(b) 1～25重量%の一般式：

【化6】



および/または

【化7】



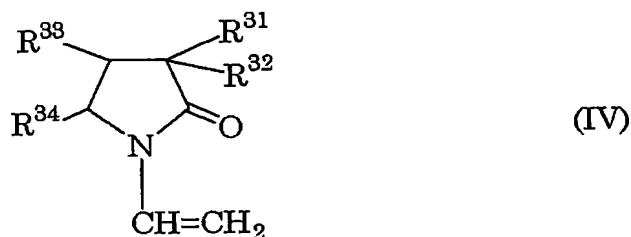
[式中、Bは、1～4個の炭素原子を含む直鎖または分岐アルキレン基を表し、
R²¹は、水素原子または1～4個の炭素原子を含むアルキル基を表し、
R²²、R²³およびR²⁴は、同じかまたは異なっており、水素原子、1～18個の炭素原子を含む直鎖または分岐アルキル基、またはヒドロキシエチル基またはベンジル基であるか、またはR²²およびR²³とそれらの結合している窒素原子を合わせてモルホリノ、ピペリジノまたは1-ピロリジニル基を形成するものを表し、

X⁻はアニオン基を表す。]

で示される少なくとも1種の含窒素モノマーと、

(c) 1～25重量%の一般式：

【化8】



[式中、R³¹、R³²、R³³およびR³⁴は、同じかまたは異なっており、水素原子、または1～4個の炭素原子を有するアルキル基を表す。]

で示されるピロリドンモノマーと、

(d) 1～5重量%のアニオン性官能基を有するモノマーを含んでなる含フッ素共重合体にある。

【0008】

本発明の共重合体は、さらに、(e) 0～10重量%の、モノマー(a)、(b)、(c)および(d)以外の少なくとも1種のモノマーを含有している。本発明の共重合体は、モノマー(a)、(b)、(c)および(d)、ならびに必要な応じてモノマー(e)から誘導された構成単位を有する。

本明細書においては、アクリレートとメタクリレートを総称して、(メタ)アクリレートと記す。(メタ)アクリルアミド等の記載においても同様である。

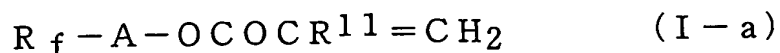
【0009】

R_f基は、炭素数1～21のアルキル基における水素原子の2以上がフッ素原子に置換された基である。R_f基は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。R_f基の炭素数は、2～20が好ましく、特に4～16が好ましい。R_f基中のフッ素原子の割合は、(R_f基中のフッ素原子数) / (R_f基に対応する同一炭素数のアルキル基中の水素原子数) × 100 (%) で表現した場合、60%以上が好ましく、特に80%以上が好ましく、とりわけ実質的に100%であるのが好ましい。R_f基がパーフルオロアルキル基であることが特に好ましい。パーフルオロアルキル基は、アルキル基の水素原子の全てがフッ素原子に置換された基である。

【0010】

含フッ素モノマー(a)は、R_f基を有する(メタ)アクリレートである。R_f基を有する(メタ)アクリレートとは、(メタ)アクリレートのエステル残基中にR_f基が存在する化合物である。R_f基を有する(メタ)アクリレートは1種であっても2種以上であってもよい。

含フッ素モノマー(a)は、例えば、次の一般式で表されるフルオロアルキル基含有(メタ)アクリレートであってよい。



[式中、R_f、R¹¹およびAは式(I)と同意義である。]

【0011】

式(I)および(I-a)において、A基は、1～20個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、-SO₂N(R²¹)R²²-基または-CH₂

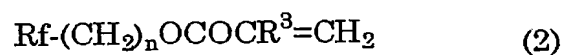
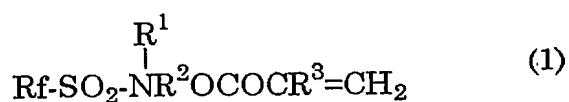
CH(OR²³)CH₂-基(但し、R²¹は1～10個の炭素原子をもつアルキル基、R²²は1～10個の炭素原子をもつ直鎖状または分岐状のアルキレン基、R²³は水素原子または1～10個の炭素原子をもつアシル基である。)であつてよい。

【0012】

含フッ素モノマー (a) としては、例えば以下のものを例示できる。

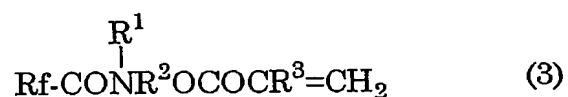
【0013】

【化9】



【0014】

【化10】



【化 11】



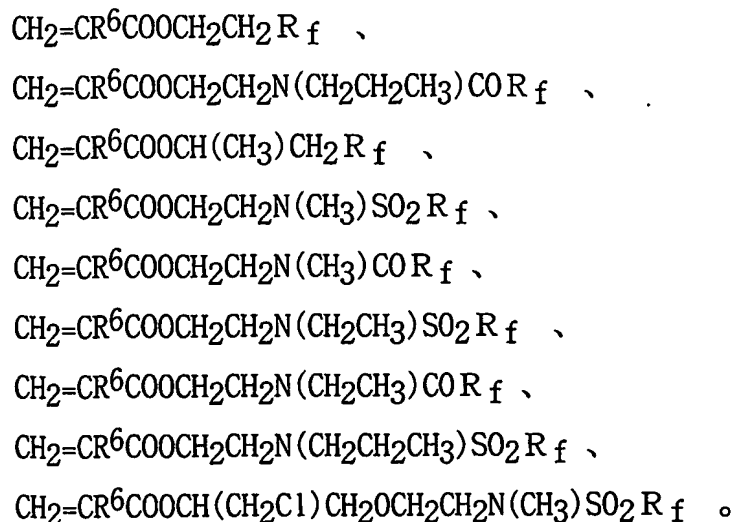
【0015】

[式中、 R_f は炭素数1～21のフルオロアルキル基、 R^1 は水素または炭素数1～10のアルキル基、 R^2 は炭素数1～10のアルキレン基、 R^3 は水素またはメチル基、 Ar は置換基を有することもあるアリーレン基、 n は1～10の整数である。]

【0016】

含フッ素モノマー (a) の具体例としては、下記化合物が挙げられる。なお、 R^6 は水素原子またはメチル基を表す。

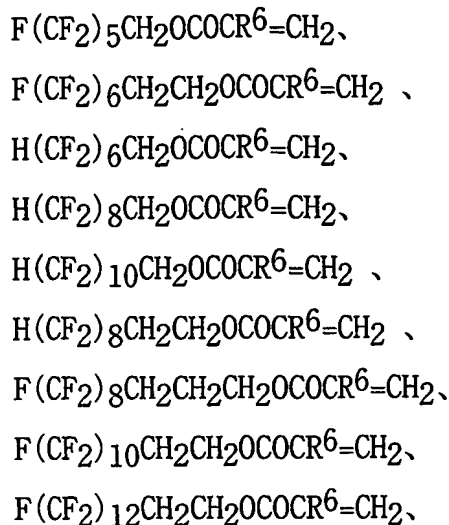
【0017】



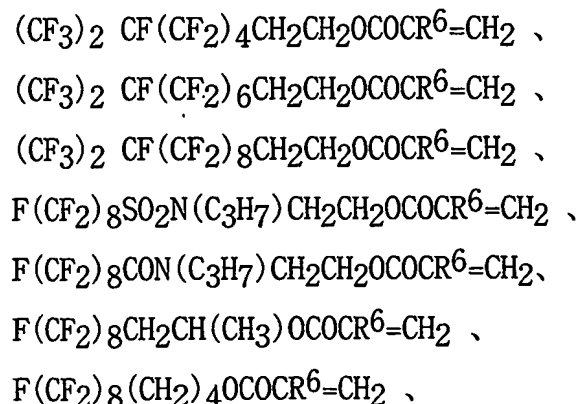
【0018】

含フッ素モノマー (a) の詳細な具体例としては、下記化合物が挙げられる。

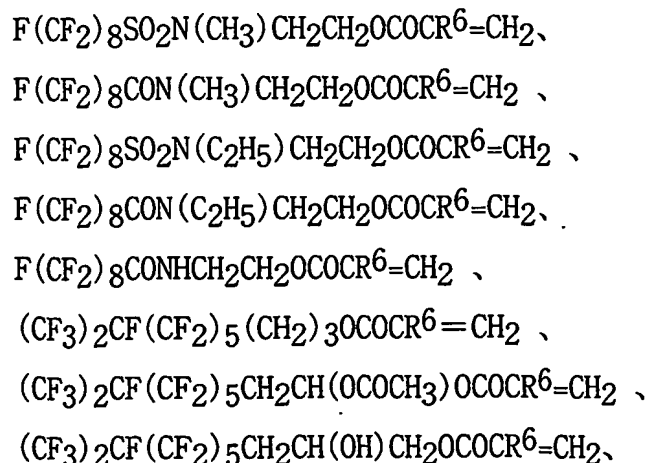
【0019】

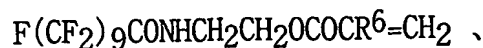
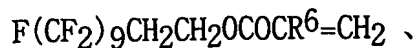
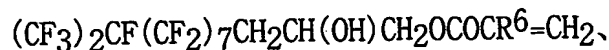


【0020】



【0021】





[上記式中、 R^6 は水素原子またはメチル基を表す。]

【0022】

含窒素モノマー (b) は、少なくとも1つの窒素原子 (特に、アミノ基) および1つの炭素-炭素二重結合を有する化合物である。含窒素モノマー (b) は、上記の一般式 (II) に示される窒素原子がカチオン化されていない化合物、または上記の一般式 (III) に示される窒素原子がカチオン化されている化合物である。式 (II) の含窒素モノマーは、カチオン性基を有しない (メタ) アクリレートである。式 (III) の含窒素モノマーは、カチオン性基を有する (メタ) アクリレートである。

【0023】

カチオン性基として第4アンモニウム塩基が存在していてもよい。すなわち、式 (III) において、 R^{22} 、 R^{23} 、および R^{24} は、それぞれ独立にアルキル基であるか、 R^{22} および R^{23} が共同して2価有機基を形成しかつ R^{24} がアルキル基であってよい。アルキル基としては、メチル基またはエチル基が好ましい。

【0024】

R^{22} および R^{23} が共同して2価有機基を形成した場合の2価有機基としては、炭素数2以上のポリメチレン基、該ポリメチレン基の水素原子の1個以上が置換された基、またはポリメチレン基の炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が挿入された基が好ましい。ポリメチレン基の水素原子を置換する置換基としては、メチル基、エチル基、またはn-プロピル基等のアルキル基が好ましい。

【0025】

X^- は対イオン (アニオン基) である。 X は、ハロゲン原子、または酸 (無機酸または有機酸) から1つのカチオン性の水素原子の除いた後に残る基であってよい。 X^- の例は、塩素イオン (Cl^-)、臭素イオン (Br^-)、ヨウ素イオ

ン (I⁻)、硫酸水素イオン (HSO₄⁻)、または酢酸イオン (CH₃COO⁻) である。

【0026】

含窒素モノマー (b) から誘導される重合体中の重合単位は、1種であっても2種以上であってもよい。該重合単位が2種以上である場合には、アルキル基部分または対イオンの異なる2種以上からなるのが好ましい。含窒素モノマー (b) を含ませることにより、加工剤を処理後に低温で短時間の乾燥を行っても高い耐水性および耐油性を紙に付与し、また、加工剤の安定性を向上させる効果もある。

【0027】

含窒素モノマー (b) から誘導されるカチオン性基を有しない繰り返し単位の例としては、以下が挙げられる。

- [CH₂-C(R)[COO(CH₂)₂N(CH₃)₂]]-
- [CH₂-C(R)[COO(CH₂)₃N(CH₃)₂]]-
- [CH₂-C(R)[COO(CH₂)₂N(CH₂CH₃)₂]]-
- [CH₂-C(R)[COO(CH₂)₃N(CH₂CH₃)₂]]-
- [CH₂-C(R)[COOCH₂CH(OH)CH₂N(CH₃)₂]]-
- [CH₂-C(R)[COOCH₂CH(OH)CH₂N(CH₂CH₃)₂]]-
- [CH₂-C(R)[CONH(CH₂)₂N(CH₃)₂]]-
- [CH₂-C(R)[CONH(CH₂)₃N(CH₃)₂]]-
- [CH₂-C(R)[CONH(CH₂)₂N(CH₂CH₃)₂]]-
- [CH₂-C(R)[CONH(CH₂)₃N(CH₂CH₃)₂]]-

【0028】

含窒素モノマー (b) から誘導されるカチオン性基を有する重合単位の実例としては、以下が挙げられる。

【0029】

- [CH₂-C(R)[COO(CH₂)₂N⁺(CH₃)₃ · X⁻]]-
- [CH₂-C(R)[COO(CH₂)₃N⁺(CH₃)₃ · X⁻]]-
- [CH₂-C(R)[COO(CH₂)₂N⁺(CH₂CH₃)₃ · X⁻]]-

$-\text{[CH}_2\text{-C(R) [COO(CH}_2\text{)}_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3 \cdot \text{X}^-]\text{]-}$ 、
 $-\text{[CH}_2\text{-C(R) [COOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{X}^-]\text{]-}$ 、
 $-\text{[CH}_2\text{-C(R) [COOCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3 \cdot \text{X}^-]\text{]-}$ 、
 $-\text{[CH}_2\text{-C(R) [CONH(CH}_2\text{)}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{X}^-]\text{]-}$ 、
 $-\text{[CH}_2\text{-C(R) [CONH(CH}_2\text{)}_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{X}^-]\text{]-}$ 、
 $-\text{[CH}_2\text{-C(R) [CONH(CH}_2\text{)}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3 \cdot \text{X}^-]\text{]-}$ 、
 $-\text{[CH}_2\text{-C(R) [CONH(CH}_2\text{)}_3\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3 \cdot \text{X}^-]\text{]-}$ 、
 $-\text{[CH}_2\text{-C(R) [COO(CH}_2\text{)}_2\text{N}^+\text{H(CH}_3\text{)}_2 \cdot \text{X}^-]\text{]-}$ 、
 $-\text{[CH}_2\text{-C(R) [COO(CH}_2\text{)}_3\text{N}^+\text{H(CH}_3\text{)}_2 \cdot \text{X}^-]\text{]-}$ 、
 $-\text{[CH}_2\text{-C(R) [COO(CH}_2\text{)}_2\text{N}^+\text{H(CH}_2\text{CH}_3\text{)}_2 \cdot \text{X}^-]\text{]-}$ 、
 $-\text{[CH}_2\text{-C(R) [CONH(CH}_2\text{)}_2\text{N}^+\text{H(CH}_3\text{)}_2 \cdot \text{X}^-]\text{]-}$ 、
 $-\text{[CH}_2\text{-C(R) [CONH(CH}_2\text{)}_3\text{N}^+\text{H(CH}_3\text{)}_2 \cdot \text{X}^-]\text{]-}$ 、
 $-\text{[CH}_2\text{-C(R) [CONH(CH}_2\text{)}_2\text{N}^+\text{H(CH}_2\text{CH}_3\text{)}_2 \cdot \text{X}^-]\text{]-}$ 、
 $-\text{[CH}_2\text{-C(R) [CONH(CH}_2\text{)}_3\text{N}^+\text{H(CH}_2\text{CH}_3\text{)}_2 \cdot \text{X}^-]\text{]-}$ 。

【0030】

ピロリドンモノマー (c) は、ピロリドン基および1つの炭素-炭素二重結合を有する化合物である。式 (IV) において、R³¹、R³²、R³³およびR³⁴は、水素原子またはメチル基であることが好ましい。ピロリドンモノマー (c) の例は、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニル-3-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-4-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-5-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-3,3-ジメチル-2-ピロリドンである。

【0031】

アニオン性官能基を有するモノマー (d) は、アニオン性官能基および1つの炭素-炭素二重結合を有する化合物である。アニオン性官能基の例は、 $-\text{C(=O)O}^-$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ である。モノマー (d) の例は、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸ソーダである。

【0032】

本発明の共重合体は、モノマー (a)、(b)、(c) および (e) 以外の他のモノマー (e) を含有してもよい。他のモノマー (e) としては、以下のもの

が挙げられる。エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、ハロゲン化ビニルスチン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ポリオキシアルキレンモノ（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、メチロール化（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、アルキルビニルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、アルキルビニルケトン、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、グリシジル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、アジリジニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソシアネートエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、短鎖アルキル（メタ）アクリレート、無水マレイン酸、ポリジメチルシロキサン基を有する（メタ）アクリレート、N-ビニルカルバゾール等。

【0033】

モノマーの量は、共重合体の重量に対して、
モノマー（a）が50～92重量%、例えば75～90重量%、
モノマー（b）が1～25重量%、例えば10～16重量%、
モノマー（c）が1～25重量%、例えば1～5重量%、
モノマー（d）が1～5重量%、例えば1～3重量%、
モノマー（e）が0～10重量%、例えば0～3重量%である。

【0034】

本発明の共重合体の製造は、モノマー（a）、（b）、（c）および（d）ならびに必要なに応じてモノマー（e）を液体媒体中、重合することによって行える。液体媒体は、水溶性有機溶媒であることが好ましい。液体媒体は、水溶性有機溶媒を含む混合物であってもよい。モノマーおよび液体媒体は、モノマーが液体媒体に溶解した溶液の形態であることが好ましい。重合は、溶液重合であることが好ましい。

本発明において、共重合を行った後に、無機または有機酸の水溶液を添加してモノマー（b）からの構成単位を中和するか；あるいはあらかじめ有機酸で中和された含窒素モノマー（a）を用いて共重合を行ってよい。含窒素モノマー（II）をあらかじめ酸で中和した後、モノマーを重合する場合には、有機酸水溶液に

よる中和を要しない。

【0035】

共重合後の重合体混合物は、必要に応じて、液体媒体（例えば、水、あるいは無機または有機酸の水溶液）を加えて、希釈してよい。

【0036】

共重合を行うために使用される液体媒体である水溶性有機溶媒の非限定的な例として、ケトン類（例えば、アセトンまたはメチルエチルケトン）、アルコール類（例えば、イソプロパノール）、エーテル類（例えば、エチレングリコールやプロピレングリコールのメチルまたはエチルエーテル、およびその酢酸エステル、テトラヒドロフラン、およびジオキサン）、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ブチロラクトン及びジメチルスルホキシドを挙げることができる。N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、またはN-メチル-2-ピロリドンとアセトンの混合物を溶媒として使用することが好ましい。溶液中の全モノマーの濃度は、20～70重量%、好ましくは40～60重量%の範囲をとることができる。

【0037】

共重合は、少なくとも一種類の開始剤を、全モノマー重量に対して0.1～2.0%の割合で使用することで行ってよい。開始剤として、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化スクシニル、過ピバル酸tert-ブチルなどの過酸化物、または、例えば2,2-アゾビスイソブチロニトリル、4,4-アゾビス（4-シアノペンタン酸）、アゾジカーボンアミドなどのアゾ化合物を使用することができる。

共重合は、40℃から反応混合物の沸点までの温度範囲で行うことができる。共重合は、好ましくは60～90℃で行う。

【0038】

希釈段階は、共重合体の有機溶液に、液体媒体、例えば、水、強いまたは中強度の無機あるいは有機酸水溶液を加えることによって行える。このような酸として、例えば塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、ギ酸、プロピオン酸、乳酸、を挙げることができるが、酢酸を使用することが好ましい。使用する水

溶液の量とその酸の濃度は、一つは式 (I I) のモノマーのアミン官能基を完全に中和するため、さらにもう一つは最終共重合体溶液の固形分含量を 5～30 重量%、好ましくは 20～30 重量%とするために、十分な量であることが好ましい。

【0039】

アミン官能基を完全に塩化するためには、酸の量を、含窒素モノマー (b) に対して 1～5 酸当量、好ましくは 2～3 酸当量とすると好都合である。

共重合後に過酸化水素 (例えば、過酸化水素水溶液) を添加してよい。使用される過酸化水素の量は、モノマーの総重量に対して 0.1～10 重量%、好ましくは 0.3～3 重量%である。過酸化水素を反応させる処理は、25～100℃、好ましくは 70～85℃で行う。

【0040】

紙は従来既知の抄造方法によって製造できる。抄造前のパルプスラリーに処理剤を添加する内添法、または抄造後の紙に処理剤を適用する外添法を用いることができる。

紙用処理剤が紙の表面に適用される場合に、紙用処理剤を、紙の重量に対するフッ素原子の割合が、0.02～0.5 重量%、特に 0.05～0.2 重量%になるような量で使用する事が好ましい。紙用処理剤が紙の内部を含む紙全体に適用される場合に、紙用処理剤を、パルプ重量に対するフッ素原子の割合が 0.05～1.0 重量%、特に 0.2～0.4 重量%になるような量で使用する事が好ましい。

【0041】

このように処理された基材は、室温または高温での簡単な乾燥後に、任意に、基材の性質に依存して 200℃までの温度範囲をとり得る熱処理を伴うことで、優れた疎油性および疎水性を示す。

【0042】

本発明において処理される基材は、石膏ボード原紙、コート原紙、中質紙、一般ライナー及び中芯、中性純白ロール紙、中性ライナー、防錆ライナー及び金属合紙、クラフト紙などである。基材としては、中性印刷筆記用紙、中性コート原

紙、中性PPC用紙、中性感熱用紙、中性感圧原紙、中性インクジェット用紙及び中性情報用紙も挙げられる。さらに、モールドを使用して成型するモールド紙、特にモールド容器も挙げられる。パルプモールド容器は、例えば、特開平9-183429号公報に記載の方法によって製造することができる。

【0043】

紙を形成するパルプ原料としては、クラフトパルプあるいはサルファイトパルプ等の晒あるいは未晒化学パルプ、碎木パルプ、機械パルプあるいはサーモメカニカルパルプ等の晒あるいは未晒高収率パルプ、新聞古紙、雑誌古紙、段ボール古紙あるいは脱墨古紙等の古紙パルプのいずれも使用することができる。また、上記パルプ原料と石綿、ポリアミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール等の合成繊維との混合物も使用することができる。

【0044】

紙にサイズ剤を加えて、紙の耐水性を向上させることができる。サイズ剤の例は、カチオン性サイズ剤、アニオン性サイズ剤、ロジン系サイズ剤（例えば、酸性ロジン系サイズ剤、中性ロジン系サイズ剤）である。スチレン-アクリル酸系共重合体、アルキルケテンダイマーが好ましい。サイズ剤の量は、パルプに対して0.01～5重量%であってよい。

【0045】

紙中には必要に応じて、通常使用される程度の製紙用薬品として、澱粉、上記のほかの各種変性澱粉、カルボキシメチルセルロース、ポリアミドポリアミン-エピクロルヒドリン樹脂等の紙力増強剤、歩留り向上剤、染料、蛍光染料、スライムコントロール剤、消泡剤等の紙の製造で使用する添加剤を使用することができる。

【0046】

必要により、サイズプレス、ゲートロールコーター、ビルブレードコーター、キャレンダー等で、薬品（例えば、澱粉、ポリビニルアルコール、染料、コーティングカラー、防滑剤等）を紙に塗布することができる。

【0047】

【実施例】

以下に、実施例を示し、本発明を具体的に説明する。実施例は、本発明を説明するためのものであり、本発明を限定するものではない。「部」および「%」は、特記しなければ、「重量部」および「重量%」である。

【0048】

以下において使用した試験方法は次のとおりである。

粘度

溶液の粘度は、液温を25℃に調節し、回転式粘度計で測定した。

耐油性

耐油性は、TAPPI UM-557に従って測定した。表1に示す試験油1滴を紙の上におき、15秒後に油の浸透状態を観察する。浸透を示さない試験油が与える耐油度の最高点を耐油性とする。

【0049】

【表1】

表1

耐油度	ひまし油	トルエン	ヘプタン
1	100	0	0
2	90	5	5
3	80	10	10
4	70	15	15
5	60	20	20
6	50	25	25
7	40	30	30
8	30	35	35
9	20	40	40
10	10	45	45
11	0	50	50
12	0	45	55

【0050】

サイズ度

サイズ度は、JIS P-8122に従って測定した。

紙から縦50mm×横50mmの測定紙用紙片を切り取り、水平面に置いて辺が上方に来るように、紙片の4辺について辺から約1cmの内側の線で折り、4隅が内側にくるように、隅とそこで交わる二つの辺のそれぞれの約1cmの内側の線の交点とを結ぶ線で折って、上方が空いた箱を作成した。この箱を、シャーレに入れた20±1℃の2%ロダン酸アンモニウム水溶液上に浮かべると同時に、同じ温度の1%塩化第2銅の溶液をピペットで一滴落としてから3個の赤色斑点が現れるまでの時間を測定し、その秒数をサイズ度とした。

【0051】

耐熱油性および耐熱塩水性

耐熱油性または耐熱塩水性は中国鉄道部の検査項目に基づく次のような方法にて測定した。パルプモールド容器に、80℃のサラダ油または80℃の食塩水（濃度10wt%）を注ぎ、30分間80℃に保持する。30分後にサラダ油または食塩水の容器からのしみ出しの程度を次の判定基準にて判定する。

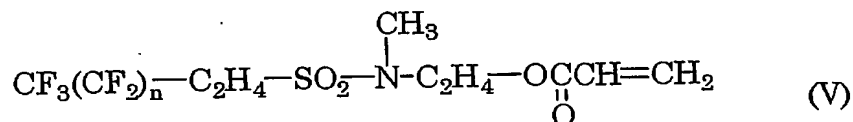
- : しみ漏れともなし。
- ': わずかにしみが見られる。
- △: しみ出しはあるが、漏れはない。
- ×: 容器より漏れがある。

【0052】

合成例1

90部のN-メチル-2-ピロリドン（NMP）と、13部のジメチルアミノエチルメタクリレートと、11部の酢酸と、10部のN-ビニル-2-ピロリドンと、3部のアクリル酸と80部の含フッ素アクリレート:

【化12】



（ n が5、7、9、11および13である化合物の重量比1/63/25/9/3の混合物）

と、1部の4,4'-アゾビス（4-シアノペンタン酸）とを、攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下漏斗、窒素流入口および加熱装置を備えた容積500部の反応器に投入した。

【0053】

この混合物を、85℃の窒素雰囲気下で6時間加熱し、次に195部の水、および1.4部の35重量%過酸化水素を含む水溶液を70℃で、20分にわたって滴下した。次にこの反応混合物を室温まで冷却した。これより400部の透明琥珀色溶液（S1）が得られ、この溶液の固形分濃度は25%であった。

【0054】

合成例2

合成例 1 における 13 部のジメチルアミノエチルメタクリレートと 13 部の N-tert-ブチルアミノエチルメタクリレートに代える以外は合成例 1 と同じ操作を繰り返した。

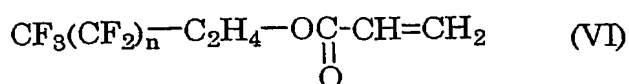
400 部の透明琥珀色溶液 (S2) が得られ、この溶液の固形分濃度は 25% であった。

【0055】

合成例 3

90 部の NMP と、15 部のジメチルアミノエチルメタクリレートと、11 部の酢酸と、6 部の N-ビニル-2-ピロリドンと、2 部のメタクリル酸と 80 部の含フッ素アクリレート:

【化 13】



(n が 7 および 9 である化合物の重量比 85/15 の混合物)
と、0.8 部の 4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタン酸) とを、攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下漏斗、窒素流入口および加熱装置を備えた容積 500 部の反応器に投入した。

【0056】

この混合物を、75℃の窒素雰囲気下で 3 時間加熱し、その後 0.4 部の 4, 4'-アゾビス (4-シアノペンタン酸) を投入しさらに 3 時間反応を続けた。次に 195 部の水、および 1.4 部の 35 重量%過酸化水素を含む水溶液を 70℃で、20 分にわたって滴下した。次にこの反応混合物を室温まで冷却した。これより 400 部の透明琥珀色溶液 (S3) が得られ、この溶液の固形分濃度は 24.5% であった。

【0057】

合成例 4

3 部のアクリル酸を 1 部のスチレンスルホン酸ソーダに代える以外は合成例 2 と同じ操作を繰り返した。395 部の透明琥珀色溶液 (S4) が得られ、この溶

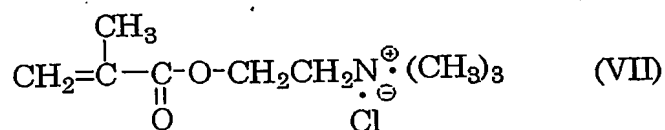
液の固形分濃度は25.7%であった。

【0058】

合成例5

90部のNMPと、15部のジメチルアミノエチルメタクリレート4級化物:

【化14】



と、10部のN-ビニル-2-ピロリドンと、2部のメタクリル酸と80部の合成例3で用いた含フッ素アクリレート（nが5、7、9、11および13である化合物の重量比1/63/25/9/3の混合物）とを、攪拌装置、温度計、還流冷却器、滴下漏斗、窒素流入口および加熱装置を備えた容積500部の反応器に投入した。

【0059】

この混合物を、85℃の窒素雰囲気下で3時間加熱し、その後0.4部の4,4'-アゾビス（4-シアノペンタン酸）を投入しさらに3時間反応を続けた。次に145部の水、および12部の酢酸を含む水溶液を70℃で、20分にわたって滴下した。次に50部の水、および1.4部の35重量%過酸化水素を含む水溶液を70℃で、20分にわたって滴下し、40分間攪拌した後この反応混合物を室温まで冷却した。400部の透明琥珀色溶液（S5）が得られ、この溶液の固形分濃度は24.5%であった。

【0060】

比較合成例1

合成例1の3部のアクリル酸を3部のN-ビニル-2-ピロリドンに代える以外は実施例1と同じ操作を繰り返した。得られた溶液（T1）の固形分濃度は24.0%であった。

【0061】

比較合成例2

合成例 3 の 2 部のメタクリル酸を 2 部の N-ビニル-2-ピロリドンに代える以外は実施例 3 と同じ操作を繰り返した。得られた溶液 (T2) の固形分濃度は 24.0%であった。

合成例 1~5 および比較合成例 1~2 で得られた溶液の粘度の測定結果を表 2 に示す。

【0062】

【表 2】

表 2

溶 液	S1	S2	S3	S4	S5	T1	T2
粘 度 (cps)	650	700	400	250	500	2200	1800

【0063】

実施例 1

広葉樹漂白クラフトパルプの 1%水分散 1000g をかき混ぜながら、固形分濃度 1% のスチレン-アクリル酸系共重合体系サイズ剤 (日本 PMC (株) 製 AS-233) 8g を少しずつ添加した。攪拌を 2 分間続け、ついで合成例 1 で得られた S1 を固形分濃度 1% に希釈したものを 2.4g を少しずつ添加、2 分間攪拌した。得られたパルプスラリーをパルプモールド製造機にて、円形の平底トレーに成形した。乾燥は 180℃で 30 秒間とした。紙トレーの直径は 16cm であり、深さは 3cm、厚み 0.6mm であった。この紙トレーの耐油性と耐熱油性と耐熱塩水性を評価した。結果を表 3 に示す。

【0064】

実施例 2

紙トレーの強度を高めるため、実施例 1 の工程において、最初にパルプスラリーに固形分濃度 1% のポリアミドポリアミン-エピクロルヒドリン反応物 (日本 PMC (株) 製 WS-570) 4g を少しずつ添加した。その後は実施例 1 と同様の操作を行った。得られた紙トレーの耐油性と耐熱油性と耐熱塩水性を評価した。結果を表 3 に示す。

【0065】

比較例 1

実施例 2 のS1に代えてT1を用いた。得られた紙トレーの耐油性と耐熱油性と耐熱塩水性を評価した。結果を表 3 に示す。

【0066】

【表 3】

表 3

例	溶液	WS-570	耐油性 (TAPPI 法)	耐熱油性	耐熱塩水性
実施例 1	S1	なし	8	○	○'
実施例 2	S1	4g	8	○'	○'
比較例 1	T1	4g	6	△	○'

【0067】

実施例 2 ～ 9

表 4 に示す溶液を同一固形分濃度で使用する以外は実施例 1 (WS-570不使用) または実施例 2 (WS-570使用) と同様の手順を繰り返し、紙トレーを得た。耐油性と耐熱油性と耐熱塩水性の結果を表 4 に示す。

【0068】

比較例 2

実施例 2 のS1に代えてT2を用いた。得られた紙トレーの耐油性と耐熱油性と耐熱塩水性を評価した。結果を表 4 に示す。

【0069】

【表 4】

表 4

例	溶液	WS-570	耐油性 (TAPPI 法)	耐熱油性	耐熱塩水性
実施例 2	S2	なし	8	○'	○'
実施例 3	S2	4g	8	○'	○'
実施例 4	S3	なし	9	○	○
実施例 5	S3	4g	9	○	○
実施例 6	S4	なし	9	○	○
実施例 7	S4	4g	9	○	○
実施例 8	S5	なし	9	○	○
実施例 9	S5	4g	8	○	○
比較例 2	T2	4g	6	△	○'

【0070】

実施例 10

広葉樹漂白クラフトパルプの1%水分散500gをかき混ぜながら、ついで合成例3で得られたS1の固形分1%溶液1.2gを少しずつ添加、2分間攪拌した。このパルプスラリーをJIS P8209記載の標準手すき機を用いて抄紙した。湿紙をろ紙の間に挟んで3.5kg/cm²の圧力でプレスし、充分水を吸い取ってから、ドラム式ドライヤーで乾燥（100℃×2分間）して耐油紙を得た。坪料は80g/m²であった。この耐油紙の耐油性とサイズ度を評価した。結果を表5に示す。

【0071】

実施例 11

広葉樹漂白クラフトパルプの1%水分散500gをかき混ぜながら、固形分濃度1%のポリアミドポリアミン-エピクロルヒドリン反応物（日本PMC（株）製WS-570）を2gを少しずつ添加した。攪拌を2分間続け、ついで合成例3で得られたS1の固形分1%溶液1.2gを少しずつ添加、2分間攪拌した。このパルプスラリーをJIS P8209記載の標準手すき機を用いて抄紙した。湿紙をろ紙の間に挟んで3.5kg/cm²の圧力でプレスし、充分水を吸い取ってから、ドラム式ドライヤーで乾燥（100℃×2分間）して耐油紙を得た。坪料は80g/m²であった。この耐油紙の耐油性とサイズ度を評価した。結果を表5に示す。

【0072】

比較例 3

実施例 1 のS1に代えてT2を用いた。得られた紙の耐油性とサイズ性を評価した。結果を表 4 に示す。

【0073】

比較例 4

実施例 2 のS1に代えてT2を用いた。得られたトレーの耐油性と耐熱油性と耐熱塩水性を評価した。結果を表 4 に示す。

【0074】

【表 5】

表 5

例	溶液	WS-570	耐油性 (TAPPI 法)	サイズ度 (秒)
実施例 1 0	S1	なし	8	1 8
実施例 1 1	S1	4g	8	1 6
比較例 3	T2	なし	8	1 6
比較例 4	T2	4g	5	6

【0075】

【発明の効果】

本発明の処理剤は、サイズ剤および紙力増強剤が共存する場合にも、良好な耐水性および耐油性を示す。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 粘度が低く、カチオン性紙力剤を併用しても性能の低下の少ない紙用処理剤を提供する。

【解決手段】 ポリフルオロアルキル基を有する（メタ）アクリレートからの重合単位、ピロリドンモノマーからの重合単位、 $-\left[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\left[\text{C}(\text{OOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\cdot\text{Cl}^-)\right]\right]-$ 等の含窒素重合単位、ならびに $-\left[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}\right]-$ 等のアニオン性官能基含有重合単位を必須とする共重合体を含む紙用処理剤。

【選択図】 なし

特願 2002-173040

出願人履歴情報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

氏名

ダイキン工業株式会社